

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of : **Confirmation No. 8992**  
Kazuhiro MACHIGUCHI et al. : Docket No. 2003\_1587A  
Serial No. 10/697,875 : Group Art Unit 1752  
Filed October 31, 2003 :

COLORED PHOTSENSITIVE RESIN  
COMPOSITION AND COLOR FILTER  
COMPRISING THE SAME

---

**CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

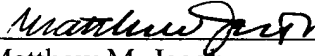
Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2003-319505 , filed November 1, 2002 , as acknowledged in the Declaration of this application.

A certified copy of said Japanese Patent Application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

Kazuhiro MACHIGUCHI et al.

By   
Matthew M. Jacob  
Registration No. 25,154  
Attorney for Applicants

MJ/da  
Washington, D.C. 20006-1021  
Telephone (202) 721-8200  
Facsimile (202) 721-8250  
February 10, 2004



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 1 月    1 日  
Date of Application:

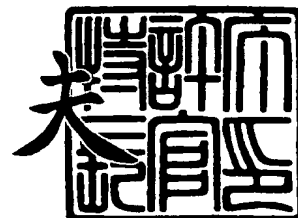
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 1 9 5 0 5  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 2 - 3 1 9 5 0 5 ]

出        願        人  
Applicant(s):                      住友化学工業株式会社  
                                        ソニー株式会社

2 0 0 3 年 1 1 月    4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P154471

【提出日】 平成14年11月 1日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G02B 5/20

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 町口 和宏

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 品田 雅則

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 植田 裕治

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

【氏名】 円道 博毅

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

【氏名】 名取 太知

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

## 【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100093285

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 着色感光性樹脂組成物およびそれを用いたカラーフィルタ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルカリ可溶性樹脂として、スチレンから導かれる構成単位とヒドロキシスチレンから導かれる構成単位を含み、ヒドロキシスチレンから導かれる構成単位とスチレンから導かれる構成単位との比率が 1 : 0.7 ~ 1 : 2.0 であり、かつポリスチレン換算重量平均分子量が 6,000 ~ 15,000 である共重合体を含むことを特徴とする着色感光性樹脂組成物。

【請求項 2】

感光剤、硬化剤、溶剤およびアルカリ可溶性樹脂を含むポジ型着色感光性樹脂組成物であることを特徴とする請求項 1 に記載の着色感光性樹脂組成物。

【請求項 3】

アルカリ可溶性樹脂として、さらにノボラック樹脂を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の着色感光性樹脂組成物。

【請求項 4】

着色感光性樹脂組成物の固形分 100 質量部に対して、色素が 40 ~ 70 質量部であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の着色感光性樹脂組成物。

【請求項 5】

着色感光性樹脂組成物の固形分 100 質量部に対して、感光剤が 10 ~ 30 質量部であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の着色感光性樹脂組成物。

【請求項 6】

着色感光性樹脂組成物の固形分 100 質量部に対して、硬化剤が 10 ~ 20 質量部であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の着色感光性樹脂組成物。

【請求項 7】

着色感光性樹脂組成物の固形分 100 質量部に対して、アルカリ可溶性樹脂が

1 ～ 2 0 質量部であることを特徴とする 1 ～ 6 のいずれかに記載の着色感光性樹脂組成物。

**【請求項 8】**

着色感光性樹脂組成物の固形分 1 0 0 質量部に対して、色素が 4 0 ～ 7 0 質量部、感光剤が 1 0 ～ 3 0 質量部、硬化剤が 1 0 ～ 2 0 質量部およびアルカリ可溶性樹脂が 1 ～ 2 0 質量部であることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の着色感光性樹脂組成物。

**【請求項 9】**

着色感光性樹脂組成物の固形分 1 0 0 質量部に対して、溶剤を 2 3 0 ～ 4 0 0 質量部含むことを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の着色感光性樹脂組成物。

**【請求項 1 0】**

請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の着色感光性樹脂組成物を用いて形成した画素を含むカラーフィルタ。

**【請求項 1 1】**

請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の着色感光性樹脂組成物を支持体上に塗布し、前記の塗布物から揮発成分を除去して被膜を形成した後、マスクを介して前記の被膜を露光後、現像、加熱硬化して画素を形成することを 1 工程とし、前記の工程を異なる色相を示す着色感光性樹脂組成物を用いて繰り返して、さらに前 2 工程と異なる色相を示す着色感光性樹脂組成物を用いて繰り返して、複数の色相のパターンが形成されたことを特徴とする請求項 1 0 に記載のカラーフィルタ。

**【請求項 1 2】**

請求項 1 0 または 1 1 に記載のカラーフィルタを用いる固体撮像素子。

**【発明の詳細な説明】**

**【0 0 0 1】**

**【発明の属する技術分野】**

本発明は着色感光性樹脂組成物、前記の着色感光性樹脂組成物を用いて形成したカラーフィルタおよび前記のカラーフィルタを用いる固体撮像素子に関する。

**【0 0 0 2】**

**【従来の技術】**

CCDを用いた固体撮像素子には、図1に示すような支持基材(1)の同一平面上に帯状のパターン(図2)、モザイク状(格子状)のパターン(図3)などで形成された赤色画素(R)、緑色画素(G)および青色画素(B)が多数集合したカラーフィルタ(2)が用いられている。もしくは赤色画素、緑色画素および青色画素の代わりに黄色画素、マゼンタ色画素およびシアン色画素が多数集合したカラーフィルタが用いられている。

これらのカラーフィルタにおいて、各画素において各色の波長範囲の光のみを選択的に透過し、それ以外の波長範囲の可視光を遮蔽する透過光の選択性能が要求される。

**【0003】**

このようなカラーフィルタの製造には、着色感光性樹脂組成物を用いてフォトリソグラフィ法により製造する方法が開発されてきた。着色感光性樹脂組成物とは、感光性樹脂組成物に顔料や染料などの着色剤を含有させたものである。こうした製造方法によれば、顔料や染料などの着色剤によって光の三原色(赤色、緑色、青色)にそれぞれ着色された微細な画素を多数集合させたカラーフィルタが形成される。

**【0004】**

従来の染料を含むカラーフィルタ用着色感光性樹脂組成物を用いて十分な色濃度を有するカラーフィルタを形成すると、形成されたカラーフィルタの膜厚は1.5  $\mu\text{m}$ 以上であった(例えば、特許文献1～3など参照。)

**【0005】**

一方、CCDの小型化、高精細化に伴い、これらのカラーフィルタにはより微細な画素が求められてきた。すなわち、カラーフィルタの1つ1つの画素を小さくすることで、カラーフィルタを搭載したCCDが小型化でき、また単位面積あたりの画素数を増やしてより高解像度の画像情報を得ることができる。

カラーフィルタの画素を小さくする際、カラーフィルタの厚みが厚いと、斜めに入射してきた光はカラーフィルタの下にあるCCD感光部分に達することができず、撮像素子はこの斜めに入射してきた光に対して感度を持たない。

## 【0006】

しかし、従来のポジ型着色感光性樹脂組成物中を用いて、膜厚を  $1.5\ \mu\text{m}$  より薄くすると、十分な色濃度を有するカラーフィルタが得られなかった。

そこで、前記のポジ型着色感光性樹脂組成物中で、色濃度を高くするために染料分を増やして他の成分を減らすと、染料がアルカリ水溶液に可溶であることから、各画素のパターン投影露光後の現像工程において、残すべきパターンが溶出するという問題があり、特に他の成分のうち感光剤を減らすとその傾向が著しかった。

## 【0007】

【特許文献1】特開 2002-14220 号公報 8 ページ右欄 40 行目-11 ページ右欄 15 行目

【特許文献2】特開 2002-14221 号公報 10 ページ左欄 40 行目-13 ページ左欄 49 行目

【特許文献3】特開 2002-14222 号公報 9 ページ右欄 2 行目-11 ページ右欄 22 行目

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、 $1.5\ \mu\text{m}$  より薄い膜厚でも十分な色濃度を有し、カラーフィルタとして色選択性に優れ、画素パターンを投影露光した後の現像する工程で現像溶解部の残渣がなく、この現像時に画素の膜減りがなく、したがってカラーフィルタ全面での色ムラが小さい着色感光性樹脂組成物、およびこれを用いて作成したカラーフィルタを提供することにある。

## 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者等は鋭意検討の結果、特定の比率で共重合させた、スチレンから導かれる構成単位とヒドロキシスチレンから導かれる構成単位からなる共重合体であり、特定の平均分子量を有するアルカリ可溶性樹脂として用いることで、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明に至った。

すなわち本発明は、色素、感光剤、硬化剤、溶剤およびアルカリ可溶性樹脂を



含むポジ型着色感光性樹脂組成物において、アルカリ可溶性樹脂が、スチレンから導かれる構成単位とヒドロキシスチレンから導かれる構成単位を含む共重合体であって、ヒドロキシスチレンから導かれる構成単位とスチレンから導かれる構成単位との比率が1:0.7～1:20であり、前記の共重合体のポリスチレン換算重量平均分子量が6,000～15,000であることを特徴とする着色感光性樹脂組成物、前記の着色感光性樹脂組成物を用いて形成した画素を含むカラーフィルタおよび前記のカラーフィルタを用いる固体撮像素子を提供する。

### 【0010】

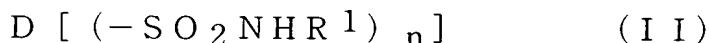
#### 【発明の実施の形態】

本発明の着色感光性樹脂組成物は、その着色成分である色素として染料を含む。前記の染料は、目的とするカラーフィルタの色に合わせて選択し、複数の染料を配合して使用することもできる。そして、望ましい染料は着色感光性樹脂組成物中に含まれる溶剤に十分な溶解度を持ち、パターン形成時の現像工程でパターン形成ができる程度に現像液に対して十分な溶解度を持つものが好ましい。

本発明に用いることができる染料の例としては、酸性染料およびそのスルホンアミド誘導体ならびに油溶性染料が挙げられる。好ましい染料としては、例えば、C. I. アシッドブルー83、C. I. アシッドブルー90、C. I. アシッドグリーン9、C. I. アシッドグリーン16、C. I. ソルベントイエロー82、C. I. ソルベントイエロー162、C. I. ソルベントオレンジ56、C. I. ソルベントブルー67などが挙げられる。

### 【0011】

また、一般式 (I I)



で表される化合物も用いることができる。

[式中、Dはピリドン、キサントン、トリフェニルメタン、アゾ、アントラキノン、ピラズロンおよびフタロシアニンなどの染料母体を表し、nは1～4の整数であり、R<sup>1</sup>は、nが2～4の場合にはそれぞれ独立に、炭素数3～20の脂肪族炭化水素基、シクロヘキシル基、アルキル部分の炭素数が1～4のアルキルシクロヘキシル基、炭素数が3～15の脂肪族アルコキシアリル基、炭素数が4

～10の脂肪族エステル基およびアリール基部分の炭素数が6～10でかつアルキル部分の炭素数が1～5アラルキル基などの置換基を表す。

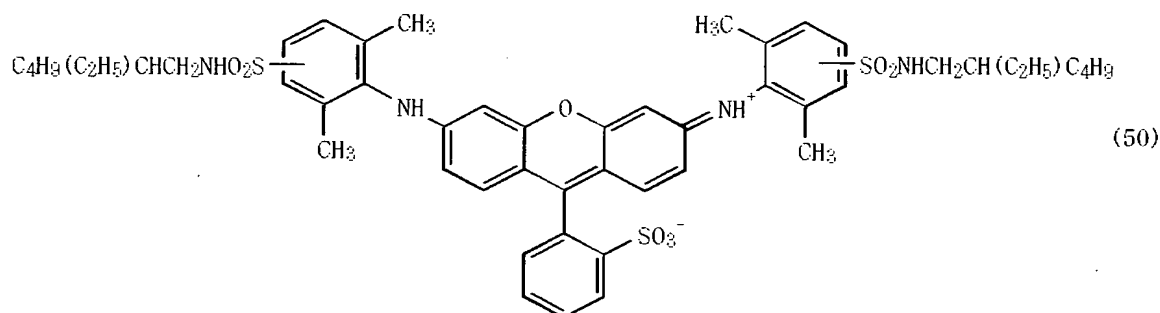
具体的には、脂肪族炭化水素基としてはプロピル基、ヘキシル基、オクチル基、デキシル基、1-メチルブチル基、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基、1, 5-ジメチルヘキシル基、1, 6-ジメチルヘプチル基、2-エチルヘキシル基および1, 1, 5, 5-テトラメチルヘキシル基が、アルキルシクロヘキシル基としては2-メチルシクロヘキシル基および2-エチルシクロヘキシル基が、

脂肪族アルコキシアルキル基としてはエトキシプロピル基、i-プロポキシプロピル基、オクトキシプロピル基、3-エトキシ-n-プロピル基および3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピル基が、

脂肪族エステル基としてはプロポキシカルボニルプロピル基、エトキシカルボニルブチル基、プロピオニルオキシエチル基およびブチリルオキシブチル基が、アリールアルキル基としてはベンジル基、フェネチル基および1-メチル-3-フェニルプロピル基などが挙げられる。]

式(I I)で示される色素のうち、好ましいものとしては、式(50)で挙げられるものが例示される。

#### 【0012】



#### 【0013】

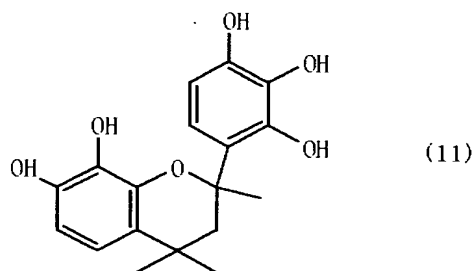
本発明のポジ型着色感光性樹脂組成物は、着色感光性樹脂組成物の固形分100質量部のうち、色素を通常40～70質量部、好ましくは50～65質量部、特に好ましくは55～65質量部を含む。前記の色素含有量が、40～70質量部であると、目的とするカラーフィルタ膜厚でカラーフィルタの色濃度が十分に

あり、画素形成の現像工程で形成した画素がアルカリ現像液に適度に溶解するが、膜減りを生じにくいので、好ましい。

#### 【0014】

本発明中のポジ型着色感光性樹脂組成物に含まれる感光剤としては、例えば、フェノール化合物と *o*-ナフトキノンジアジドスルホン酸化合物とのエステルなどを用いることができる。フェノール化合物としてはジ、トリ、テトラおよびペンタヒドロキシベンゾフェノンや、式(11)で示される化合物などが、*o*-ナフトキノンジアジドスルホン酸化合物としては *o*-ナフトキシノンジアジド-5-スルホン酸、*o*-ナフトキシノンジアジド-4-スルホン酸などがそれぞれ例示される。

#### 【0015】



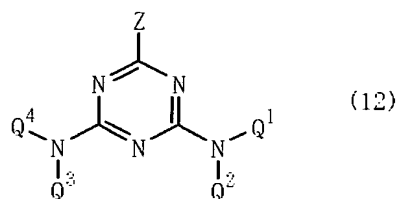
#### 【0016】

本発明の着色感光性樹脂組成物は、着色感光性樹脂組成物の固形分100質量部のうち、感光剤を通常10～30質量部、好ましくは15～25質量部、特に好ましくは20～25質量部を含む。前記の感光剤の含有量が、10～30質量部であると、画素形成の現像工程で形成した画素がアルカリ現像液に溶解して膜減りを生じにくく、また感光剤のキノンジアジド化合物をインデンカルボン酸に変化させるための露光時間が短くて済み、生産効率が悪くなりにくく、好ましい。

#### 【0017】

本発明中のポジ型着色感光性樹脂組成物に含まれる硬化剤としては、加熱されることにより硬化させる加熱硬化剤が用いられる。加熱硬化剤としては、一般式(12)で示される化合物が挙げられる。

## 【0018】



〔式中、Q<sup>1</sup>～Q<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～4のヒドロキシアシル基または炭素数1～4のアルコキシル基で置換された炭素数1～4のアルキル基を示す。

Zはフェニル基または一般式(13)で示される置換基を示す。



(式中、Q<sup>5</sup>、Q<sup>6</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～4のヒドロキシアシル基、炭素数1～4のアルコキシル基で置換された炭素数1～4のアルキル基を示す。)

ただし、Q<sup>1</sup>～Q<sup>6</sup>のうち少なくとも1つは、炭素数1～4のヒドロキシアシル基または炭素数1～4のアルコキシル基で置換された炭素数1～4のアルキル基を示す。

炭素数1～4のヒドロキシアシル基としては、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基が挙げられる。

炭素数1～4のアルコキシル基で置換された炭素数1～4のアルキル基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシブチル基が挙げられる。〕。

これらの一般式(13)で示される化合物としては、例えば、ヘキサメトキシメチルメラミンなどが挙げられる。

## 【0019】

本発明の着色感光性樹脂組成物は、着色感光性樹脂組成物の固形分100質量部のうち、硬化剤を通常10～20質量部、好ましくは13～20質量部、特に好ましくは15～18質量部含む。前記の硬化剤の含有量が、10～20質量部であると、現像工程において、加熱硬化前の画素がアルカリ現像液に溶解せず膜減りを生じにくく、また形成した画素を加熱硬化させると硬化が十分であるので

画素の機械的強度が十分であり、好ましい。

#### 【0020】

本発明の着色感光性樹脂組成物は溶剤を含む。前記の溶剤は、前記の組成物を構成する成分、すなわち、色素、感光剤、アルカリ可溶性樹脂および硬化剤の溶解度、中でも色素の溶解度に応じて適宜選択されて用いられる。

前記の溶剤としては、例えば、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、メチルセルソルブアセテート、エチルセルソルブアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、N-メチルピロリドン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、シクロヘキサン、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸エチル、ピルビン酸エチル、乳酸エチルなどが挙げられ、好ましくは乳酸エチル、N, N-ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。これらの溶剤はそれぞれ単独または2種以上を混合して用いられる。

#### 【0021】

本発明の着色感光性樹脂組成物において用いられる溶剤の含有量は、着色感光性樹脂組成物の固形分を100質量部に対して、通常230～400質量部、好ましくは250～300質量部である。前記の溶剤の含有量が、230～400質量部であると、着色感光性樹脂組成物の粘度が高くなり、また目的とする膜厚を得るために、例えば回転塗布する場合には回転速度を下げる必要がなく、平坦性が良好な塗布物を得ることができるので、好ましい。

#### 【0022】

本発明の着色感光性樹脂組成物は、その成分であるアルカリ可溶性樹脂として、スチレンから導かれる構成単位とヒドロキシスチレンから導かれる構成単位を含む共重合体であって、ヒドロキシスチレンから導かれる構成単位とスチレンから導かれる構成単位との比率が1:0.7～1:20である共重合体を含む。前記の、ヒドロキシスチレンから導かれる構成単位とスチレンから導かれる構成単位との比率が1:0.7より小さいと、着色感光性樹脂組成物被膜のアルカリ現像液への溶解度が大きく、カラーフィルタの画素を現像する時に膜減りし、一方

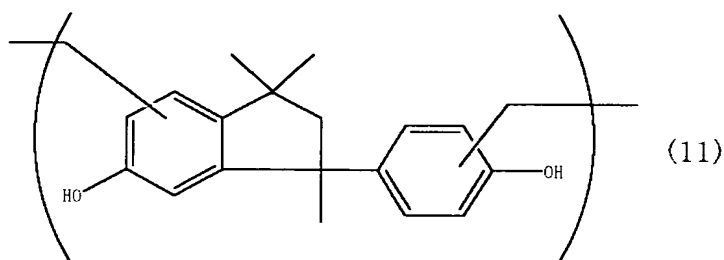
、1：20より大きいと着色感光性樹脂組成物被膜のアルカリ現像液への溶解度が小さく、カラーフィルタの画素を現像する時に現像溶解残渣が発生して、画素を形成しにくい傾向がある。

そして、前記のアルカリ可溶性樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は、通常6,000～15,000で、好ましくは7,000～14,000、より好ましくは9,000～14,000である。前記のアルカリ可溶性樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量が6,000より小さいときは、本発明の着色感光性樹脂組成物を用いて形成した被膜のアルカリ現像液への溶解度が大きく、カラーフィルタの画素を現像する時に膜減りし、一方、15,000より大きいときは、着色感光性樹脂組成物被膜のアルカリ現像液への溶解度が小さく、カラーフィルタの画素を現像する時に現像溶解残渣が発生し、画素を形成しにくい傾向がある。

### 【0023】

また、本発明の着色感光性樹脂組成物は、前記以外のアルカリ可溶性樹脂として、ノボラック樹脂を併用することもできる。ノボラック樹脂を併用することで、着色感光性樹脂組成物のアルカリ現像液に対する溶解性を調整することができ、さらに着色感光性樹脂組成物で作成したカラーフィルタパターンの熱変形を抑えることができるので好ましい。ノボラック樹脂としては、p-クレゾールノボラック樹脂やm-クレゾールノボラック樹脂、そして式(11)

### 【0024】



で示される構造を有するノボラック樹脂などを用いることができる。

前記のノボラック樹脂を含むアルカリ可溶性樹脂の含有量は、着色感光性樹脂組成物の固形分100質量部に対して、通常20質量部以下、好ましくは1～10質量部、特に好ましくは1～5質量部である。ノボラック樹脂を含むアルカリ

可溶性樹脂の含有量が、前記の基準で、1～20質量部であると、カラーフィルタの色ムラが小さく、また画素形成の現像工程で現像溶解部に未溶解残渣が発生しにくいため、好ましい。

#### 【0025】

本発明の着色感光性樹脂組成物に含まれる各成分の含有量は、固形分100質量部のうち、通常、色素を40～70質量部、感光剤を10～30質量部、硬化剤を10～20質量部、そしてアルカリ可溶性樹脂の合計を1～20質量部で含有し、好ましくは、色素を50～65質量部、感光剤を15～25質量部、硬化剤を13～20質量部、そしてアルカリ可溶性樹脂の合計を1～5質量部で含有することがさらに好ましい。本発明の感光性樹脂組成物中の感光剤、硬化剤およびアルカリ可溶性樹脂のそれぞれ質量部数は、画素パターンの投影露光量の調整、現像時の画素パターン膜減りの調整、画素パターンの機械的強度の調整等に応じて、前記した範囲で適宜調整することができる。

#### 【0026】

本発明の着色感光性樹脂組成物を用いることにより、例えば、厚みが $1.5\mu\text{m}$ より薄い、好ましくは厚みが $0.8\sim 1.4\mu\text{m}$ 程度で、さらに好ましくは厚みが $1.0\sim 1.2\mu\text{m}$ で、縦および横の長さが $2\sim 20\mu\text{m}$ 程度のパターンの領域からなるカラーフィルタを得ることができる。

カラーフィルタを得るには、通常の着色感光性樹脂組成物と同様にフォトリソグラフィ法により操作すればよく、例えば、支持体上に本発明の着色感光性樹脂組成物からなる被膜を設け、前記の被膜から揮発成分を除去し、前記の被膜にマスクを介して露光した後、現像してパターンを形成すればよい。支持体としては、例えば、CCDが形成されたシリコンウエハー、透明なガラス板などが挙げられる。

#### 【0027】

支持体の上に被膜を設けるには、スピンコート法、ディップ法、流延塗布法、ロール塗布法、スリット&スピンコート法などの通常の塗布方法により、本発明のポジ型着色感光性樹脂組成物を支持体の上に塗布する。塗布後、例えば、 $80\sim 130^{\circ}\text{C}$ 程度に加熱して溶剤などの揮発成分を揮発させることで、着色感光性

樹脂組成物の固形分からなる被膜を得ることができる。

#### 【0028】

次いで、揮発成分を除去した被膜を露光する。露光には、目的とするパターンに応じたパターンをガラス等の基板上に形成したマスクパターンが用いられ、前記マスクパターンを介して光線を照射すればよい。露光に用いられる光線としては、例えば、g線、i線などを用いることができ、g線ステッパー、i線ステッパーなどの露光機を用いて露光すればよい。また、露光後の塗布膜は加熱してもよいし、加熱しなくともよい。加熱する場合の加熱温度は、例えば、80～150℃である。

#### 【0029】

露光後、現像する。現像は通常の着色感光性樹脂組成物を用いたのと同様に、被膜が設けられた支持体を現像液に浸漬すればよい。現像液としては、通常の着色感光性樹脂組成物を用いてパターンを形成する場合と同様の現像液を用いることができる。現像液からこの支持体を引き上げ、次いで水洗して現像液を除去することにより、目的とするパターンで各色の領域が形成されたカラーフィルタを得ることができる。また、現像液からこの支持体を引き上げ、次いでリンス液でリンスをし、水洗する場合もある。このリンスにより、現像時に支持体上に残った着色感光性樹脂組成物の残渣を取り除くことができる。

#### 【0030】

本発明の着色感光性樹脂組成物は、次いで紫外線を照射してもよい。紫外線を照射することにより、残存する感光剤を分解することができる。また、水洗後、加熱して、形成されたカラーフィルタパターンの機械的強度を向上させる。加熱温度は通常160℃以上220℃以下程度であり、通常は色素の分解温度以下である。

#### 【0031】

上記したように、目的とするパターンでカラーフィルタ画素が形成されるが、このカラーフィルタのパターン形成工程を各色毎に繰り返すことで、例えば、赤色の画素、緑色の画素および青色の画素といった3色の画素が支持体の同一平面状に形成される。そして、カラーフィルタ画素を作成した基板上で現像時溶解部



分の現像溶解残渣がない。したがって、各色カラーフィルタの混色がなく、カラーフィルタの色選択際に優れている。また、形成された各画素は好ましいテーパ形状を有している。

### 【0032】

また、上記したようなカラーフィルタは通常CCDやCMOS等の固体撮像素子の前面にオンチップで作成される。このためにはシリコンウエハー基板上にCCDやCMOSを作成した後、基板前面にわたって平坦化膜を作成し、その支持体上に上記した方法に従って同一平面状に各色のカラーフィルタを形成しても良い、平坦化膜を形成せず固体撮像素子の凹凸部に直接カラーフィルタを形成しても良い。

### 【0033】

#### 【実施例】

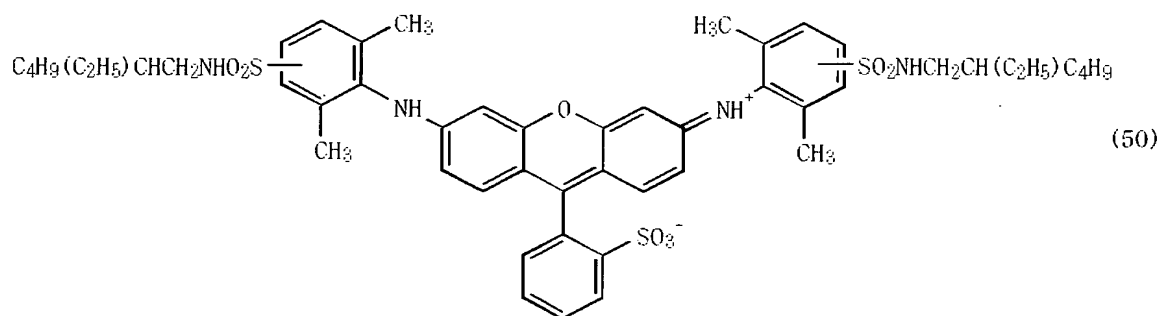
上記において、本発明の実施の形態について説明を行ったが、上記に開示された本発明の実施の形態は、あくまで例示であって、本発明の範囲はこれらの実施の形態に限定されない。本発明の範囲は、特許請求の範囲によって示され、さらに特許請求の範囲の記載と均等の意味及び範囲内でのすべての変更を含むものである。以下、実施例によって本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

### 【0034】

#### 実施例 1

色素として化学式 (50)

### 【0035】



で示される化合物を2.0質量部、色素としてC. I. ソルベントオレンジ56

を2.0質量部、色素としてC. I. ソルベントイエロー162を2.0質量部、感光剤として化学式(11)で示されるフェノール化合物とo-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸とのエステルを2.0質量部、アルカリ可溶性樹脂として丸善石油(株)製のスチレンから導かれる構成単位とヒドロキシスチレンの共重合樹脂から導かれる構成単位(ヒドロキシスチレンから導かれる構成単位の割合が全構成単位に対して15モル%)。ポリスチレン換算重量平均分子量9,300)を0.2質量部、硬化剤としてヘキサメトキシメチルメラミンを1.6質量部、溶剤として乳酸エチルを20.0質量部、およびN,N-ジメチルホルムアミドを9.0質量部で混合したのち、孔径0.1 $\mu$ mのメンブランフィルターで濾過して感光性樹脂組成物を得た。

次にシリコンウエハーに住友化学工業(株)製のスミレジストPR-1300Y-PGを平坦化膜形成材としてスピコートし、100℃で1分間加熱して揮発成分を除去し、0.5 $\mu$ m膜厚の被膜を形成した。次いで、このウエハーを230℃で15分間加熱して皮膜を硬化させ支持体を形成した。先に得られたポジ型感光性樹脂組成物をこの支持体(平坦化膜付きシリコンウエハー)上にスピコート法で塗布し、100℃で1分間加熱し揮発成分を揮発させて被膜を形成した。次いで露光機[「Nikon NSR i7A」(ニコン(株)製)]を用いてマスクパターンを介してi線を照射して1,300mJの露光量で露光したのち、現像液[「SOPD」(住友化学工業(株)製)、23℃]に30秒間浸漬して現像した。現像後、リンス液(1.9質量%のTMAH水溶液に0.15質量%のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルを添加したもの。)でリンスをし、水洗し、乾燥後、紫外線を照射し、180℃で3分間加熱して、線幅1.0 $\mu$ mで厚みが1.0 $\mu$ mの帯状のパターンで形成された赤色の画素を有するカラーフィルタを得た。帯状パターンの断面を走査型電子顕微鏡で確認したところ、断面の台形状で底辺とそれに接する辺との間の角度が約80°であり、良好なテーパ形状になっていた。また、走査型電子顕微鏡を用いた画素の観察で、現像溶解部の残渣がないことを確認した。

次いで、マスクパターンを代える以外は上記と同様に操作して、線幅が2.0 $\mu$ mで厚みが1.0 $\mu$ mのモザイク状のパターンで形成された赤色の画素を有する

カラーフィルタを得た。

次いで、支持体として透明なガラス板を用い露光することなく現像する以外は上記と同様に操作して、全面に亘って厚み  $1.0\ \mu\text{m}$  で形成された赤色の画素を有するカラーフィルタを得た。

#### 【0036】

##### 実施例 2

アルカリ可溶性樹脂として、丸善石油（株）製のスチレンとヒドロキシスチレンの共重合樹脂の代わりに、Tri Quest 社製のスチレンとヒドロキシスチレンの共重合樹脂（ヒドロキシスチレンから導かれる構成単位の割合が全構成単位に対して 10 モル%。ポリスチレン換算重量平均分子量 13,500）を 0.2 質量部使用する以外は実施例 1 と同様にして赤色の画素を有するカラーフィルタを得た。

#### 【0037】

##### 実施例 3

感光剤として化学式（11）で示されるフェノール化合物と *o*-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸とのエステルを 1.6 質量部、アルカリ可溶性樹脂として丸善石油（株）製スチレンとヒドロキシスチレンの共重合樹脂（ヒドロキシスチレンから導かれる構成単位の割合が全構成単位に対して 15 モル%。ポリスチレン換算重量平均分子量 9,300）を 0.6 質量部使用すること以外は実施例 1 と同様にして赤色の画素を有するカラーフィルタを得た。

#### 【0038】

##### 実施例 4

色素として、C. I. ソルベントブルー 67 を 17.5 質量部、C. I. アシッドグリーン 16 を 4.5 質量部、C. I. ソルベントイエロー 162 を 22.5 質量部、および C. I. ソルベントイエロー 82 を 4.0 質量部、感光剤として化学式（11）で示されるフェノール化合物と *o*-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸とのエステルを 30.0 質量部、アルカリ可溶性樹脂として p-クレゾールのノボラック樹脂（ポリスチレン換算重量平均分子量 6,000）を 3.0 質量部、アルカリ可溶性樹脂として丸善石油（株）製のスチレンとヒドロキ

シスチレンの共重合樹脂（ヒドロキシシスチレンから導かれる構成単位の割合が全構成単位に対して15モル%。ポリシスチレン換算重量平均分子量9,300）を2.0質量部、硬化剤としてヘキサメトキシメチルメラミンを16.0質量部、溶剤として乳酸エチルを175.0質量部、およびN,N-ジメチルホルムアミドを75.0質量部で混合したのち、孔径0.1  $\mu\text{m}$ のメンブランフィルターで濾過して感光性樹脂組成物を得た。

次にシリコンウエハー上に、住友化学工業（株）製のスミレジストPR-1300Y-PGを平坦化膜形成材としてスピコートし、100℃で1分間加熱し揮発成分を揮発させて0.5  $\mu\text{m}$ の膜厚の被膜を形成した。次いで、このウエハーを230℃で15分間加熱して皮膜を硬化させ支持体を形成した。先に得られた感光性樹脂組成物をこの支持体（平坦化膜付きシリコンウエハー）上にスピコート法により塗布し、100℃で1分間加熱して揮発成分を揮発させ、被膜を形成した。次いで露光機〔「N i k o n NSR i 7 A」（ニコン（株）製）〕を用いてマスクパターンを介してi線を照射して2,000 mJの露光量で露光したのち、現像液〔「S O P D」（住友化学工業（株）製）、23℃〕に30秒間浸漬して現像した。現像後、リンス液（1.9質量%のTMAH水溶液に0.15質量%のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルを添加したもの。）でリンスをし、水洗し、乾燥後、紫外線を照射し、180℃に3分間加熱して、線幅1.0  $\mu\text{m}$ で厚みが1.0  $\mu\text{m}$ の帯状のパターンで形成された緑色の画素を有するカラーフィルタを得た。帯状パターンの断面を走査型電子顕微鏡で確認したところ、断面の台形状で底辺とそれに接する辺との間の角度が約80°であり、良好なテーパ形状になっていた。また、走査型電子顕微鏡を用いた画素の観察で、現像溶解部の残渣がないことを確認した。

次いで、マスクパターンを代える以外は上記と同様に操作して、線幅が2.0  $\mu\text{m}$ で厚みが1.0  $\mu\text{m}$ のモザイク状のパターンで形成された緑色の画素を有するカラーフィルタを得た。

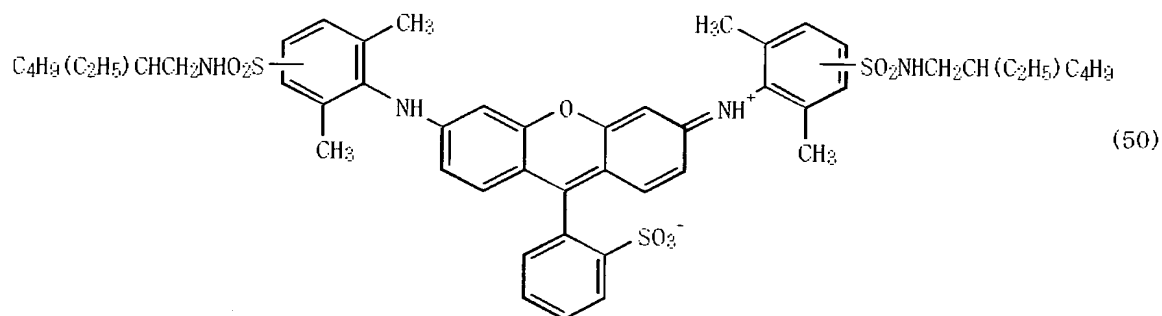
次いで、支持体として透明なガラス板を用い露光することなく現像する以外は上記と同様に操作して、全面に互って厚み1.0  $\mu\text{m}$ で形成された緑色の画素を有するカラーフィルタを得た。

【0039】

## 実施例 5

色素として化学式 (50)

【0040】



で示される化合物を 0.6 質量部、色素として C. I. ソルベントブルー 67 を 1.0 質量部、色素として C. I. アッシュッドブルー 90 を 2.4 質量部、感光剤として化学式 (11) で示されるフェノール化合物と *o*-ナフトキノンジアドー 5-スルホン酸とのエステルを 3.0 質量部、アルカリ可溶性樹脂として丸善石油 (株) 製のスチレンとヒドロキシスチレンの共重合樹脂 (ヒドロキシスチレンから導かれる構成単位の割合が全構成単位に対して 15 モル%。ポリスチレン換算重量平均分子量 9,300) を 0.2 質量部、アルカリ可溶性樹脂として *p*-クレゾールのノボラック樹脂 (ポリスチレン換算重量平均分子量 6,000) を 0.5 質量部、硬化剤としてヘキサメトキシメチルメラミンを 2.3 質量部、溶剤として乳酸エチルを 28.0 質量部、および *N,N*-ジメチルホルムアミドを 12.0 質量部で混合したのち、孔径 0.1  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターで濾過して感光性樹脂組成物を得た。

次にシリコンウエハーに住友化学工業 (株) 製のスミレジスト PR-1300 Y-PG を平坦化膜形成材としてスピンコートし、100℃で 1 分間加熱して揮発成分を除去し、0.5  $\mu\text{m}$  膜厚の被膜を形成した。次いで、このウエハーを 230℃で 15 分間加熱して皮膜を硬化させ支持体を形成した。先に得られた感光性樹脂組成物をこの支持体 (平坦化膜付きシリコンウエハー) 上にスピンコート法で塗布し、100℃で 1 分間加熱し揮発成分を揮発させて被膜を形成した。次いで露光機 [「Nikon NSR i7A」(ニコン (株) 製)] を用いてマ

スクパターンを介して i 線を照射して 450 mJ の露光量で露光したのち、現像液〔「SOPD」(住友化学工業(株)製)、23℃〕に30秒間浸漬して現像した。現像後、リンス液(1.9質量%のTMAH水溶液に0.15質量%のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルを添加したもの。)でリンスをし、水洗し、乾燥後、紫外線を照射し、180℃で3分間加熱して、線幅1.0 μmで厚みが0.95 μmの帯状のパターンで形成された青色の画素を有するカラーフィルタを得た。帯状パターンの断面を走査型電子顕微鏡で確認したところ、断面の台形状で底辺とそれに接する辺との間の角度が約80°であり、良好なテーパ形状になっていた。また、走査型電子顕微鏡を用いた画素の観察で、現像溶解部の残渣がないことを確認した。

次いで、マスクパターンを代える以外は上記と同様に操作して、線幅が2.0 μmで厚みが0.95 μmのモザイク状のパターンで形成された青色の画素を有するカラーフィルタを得た。

次いで、支持体として透明なガラス板を用い露光することなく現像する以外は上記と同様に操作して、全面に亘って厚み0.95 μmで形成された青色の画素を有するカラーフィルタを得た。

#### 【0041】

##### 比較例 1

アルカリ可溶性樹脂として、スチレンとヒドロキシスチレンの共重合樹脂(ヒドロキシスチレンの割合が15%。ポリスチレン換算重量平均分子量9,300)に代わって、p-クレゾールのノボラック樹脂(ポリスチレン換算重量平均分子量6,000)を0.2質量部使用する以外は実施例1と同様にして赤色の領域を有するカラーフィルタパターンを得た。

#### 【0042】

##### 比較例 2

アルカリ可溶性樹脂としてスチレンとヒドロキシスチレンの共重合樹脂を使用せず、p-クレゾールノボラック樹脂(ポリスチレン換算重量平均分子量6,000)を5.0質量部使用する以外は実施例4と同様にして緑色の領域を有するカラーフィルタパターンを得た。

## 【0043】

## 比較例 3

アルカリ可溶性樹脂として、スチレンとヒドロキシスチレンの共重合樹脂（ヒドロキシスチレンの割合が15%。ポリスチレン換算重量平均分子量9,300）に代わって、p-クレゾールのノボラック樹脂（ポリスチレン換算重量平均分子量6,000）を0.2質量部使用する以外は実施例5と同様にして青色の領域を有するカラーフィルタパターンを得た。

## 【0044】

## 評価

## (1) 透過光選択性能

上記各実施例で得たガラス版の全面に互って形成された各色の領域を有するカラーフィルタの450nm、540nm、650nmの波長における光線透過率を測定した。その結果を表1に示す。

## (2) 現像残膜率

実施例1～4と比較例1～2のそれぞれについて、カラーフィルタパターン形成時のアルカリ現像の前後において、ポジ型着色感光性樹脂組成物を用いて形成した画素の膜厚を測定して比較した。その結果を表2に示す。

## 【0045】

【表1】

	膜厚 (nm)	光透過率 (%)		
		波長 (nm)		
		450	540	650
実施例1	1.00 $\mu\text{m}$	0.8	0.5	96.1
実施例2	1.00 $\mu\text{m}$	0.7	0.6	96.3
実施例3	1.00 $\mu\text{m}$	0.8	0.5	96.1
実施例4	1.00 $\mu\text{m}$	0.4	68.0	4.0
実施例5	0.95 $\mu\text{m}$	81.6	9.5	2.4

## 【0046】

【表 2】

	現像前膜厚	現像後膜厚	残膜率
実施例 1	1. 0 0 $\mu$ m	0. 9 7 $\mu$ m	9 7. 0 %
実施例 2	1. 0 0 $\mu$ m	0. 9 7 $\mu$ m	9 7. 0 %
実施例 3	1. 0 0 $\mu$ m	0. 9 8 $\mu$ m	9 8. 0 %
実施例 4	1. 0 0 $\mu$ m	0. 9 7 $\mu$ m	9 7. 0 %
実施例 5	0. 9 5 $\mu$ m	0. 9 3 $\mu$ m	9 7. 9 %
比較例 1	1. 0 0 $\mu$ m	0. 9 4 $\mu$ m	9 4. 0 %
比較例 2	1. 0 0 $\mu$ m	0. 9 5 $\mu$ m	9 5. 0 %
比較例 3	0. 9 5 $\mu$ m	0. 9 0 $\mu$ m	9 4. 7 %

$$(\text{残膜率} = \text{現像後膜厚} / \text{現像前膜厚} \times 100 (\%))$$

実施例 1 ～ 5 は、比較例 1 ～ 3 に比べて現像後の残膜率が高く、したがって個々のカラーフィルタパターンの膜厚が均一となるため色ムラの少ないカラーフィルタを作成できた。

## 【0 0 4 7】

## 【発明の効果】

本発明のポジ型着色感光性樹脂組成物を用いることで、1. 5  $\mu$  m より薄い膜厚でカラーフィルタとして十分な色濃度を発揮し、色選択性に優れ、また現像工程での膜減りが小さく、耐溶剤性が優れ、カラーフィルタ全面の色ムラが小さいカラーフィルタを提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】 支持体上の同一平面上に赤色の画素、緑色の画素および青色の画素が設けられたカラーフィルタの断面を示す模式図である。

【図 2】 帯状のパターンで赤色の画素、緑色の画素および青色の画素が設けられたカラーフィルタの平面模式図である。

【図 3】 モザイク状のパターンで赤色の画素、緑色の画素および青色の画素が設けられたカラーフィルタの平面模式図である。

【図 4】 受光部上にカラーフィルタが形成された固体撮像素子の断面模式図である。

## 【符号の説明】



1 : 支持体

2 : カラーフィルタ

R : 赤色の画素

G : 緑色の画素

B : 青色の画素

1 0 : 基板

2 0 : 受光部

3 0 : 転送電極

4 0 : 遮光膜

5 0 : 平坦化膜

6 0 a : 色画素 ( 1 )

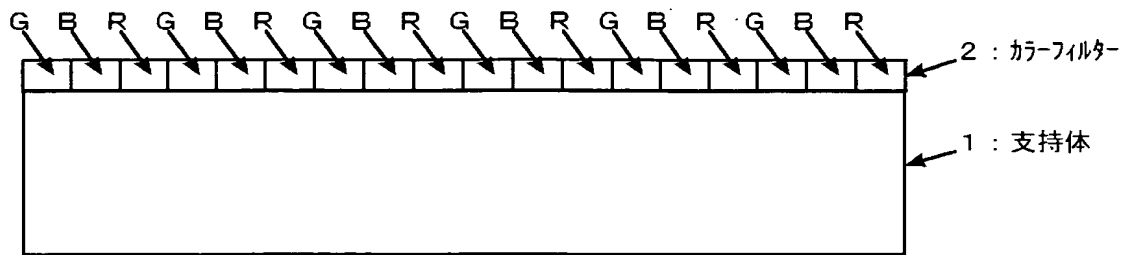
6 0 b : 色画素 ( 2 )

6 0 c : 色画素 ( 3 )

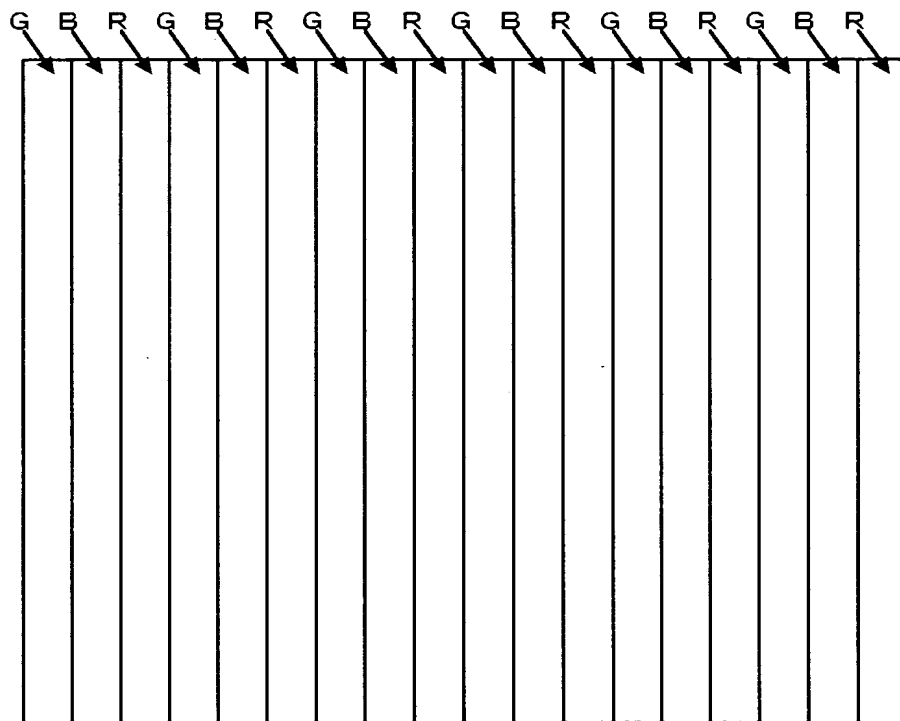
7 0 : 保護膜

【書類名】 図面

【図 1】



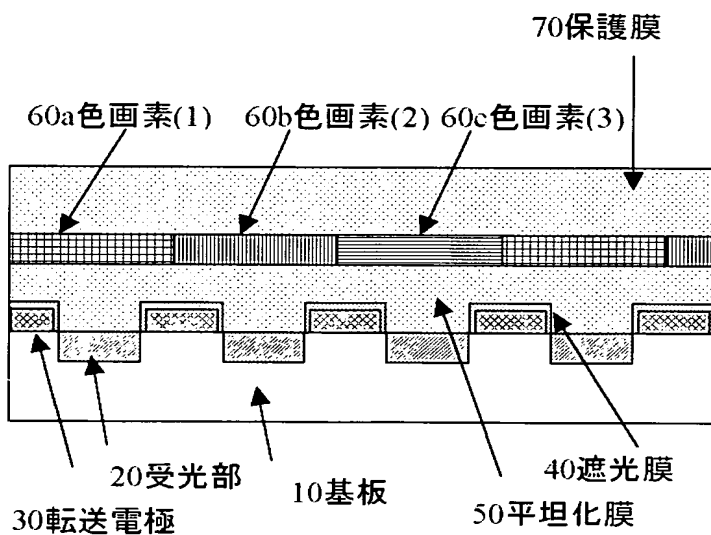
【図 2】



【図 3】

G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R
R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B
B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G
G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R
R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B
B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G
G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R
R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B
B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G
G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R
R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B
B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G
G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R
R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B
B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G
G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R
R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B
B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G

【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

本発明の目的は、 $1.5\mu\text{m}$ より薄い膜厚でも十分な色濃度を有し、カラーフィルタとして色選択性に優れ、画素パターンを投影露光した後の現像する工程で現像溶解部の残渣がなく、この現像時に画素の膜減りがなく、したがってカラーフィルタ全面での色ムラが小さい着色感光性樹脂組成物、およびこれを用いて作成したカラーフィルタを提供する。

【解決手段】

アルカリ可溶性樹脂として、スチレンから導かれる構成単位とヒドロキシスチレンから導かれる構成単位を含み、ヒドロキシスチレンから導かれる構成単位とスチレンから導かれる構成単位との比率が $1:0.7\sim 1:20$ であり、かつポリスチレン換算重量平均分子量が $6,000\sim 15,000$ である共重合体を含むことを特徴とする着色感光性樹脂組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 1 9 5 0 5

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 0 9 3 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友化学工業株式会社

特願 2 0 0 2 - 3 1 9 5 0 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 1 8 5 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号

氏 名

ソニー株式会社